

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-188421

(43)Date of publication of application : 24.07.1990

(51)Int.Cl.

C01B 33/16

(21)Application number : 01-007414

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1989

(72)Inventor : SHIMIZU TAKAAKI
OCHIKA TOSHIHIRO
SAWADA KATSUYA

(54) SPHERICAL FINE PARTICLE OF SILICA AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the spherical fine particle of silica which does not contain chlorine and has high purity, adequate specific surface area and grain size distribution by subjecting alkoxysilane to combustion decomposition in a flame at the limited quantity of accepted heat.

CONSTITUTION: The quantity of the accepted heat per unit calculated from the total calorific value is confined to 1.1 to 1.7kcal/g, by which the desired fine particle is obtd. at the time of obtaining the spherical fine particle of silica by subjecting the alkoxysilane to the combustion decomposition in the flame. The above-mentioned fine particle is the spherical fine particle of the amorphous silica which does not contain the chlorine and has ≤ 1.0 ppm content of metal impurities exclusive of silicon, 10 to 30m²/g specific surface area, and 10 to 500nm, grain size distribution. A combustible gas, such as gaseous hydrogen or gaseous methane, is preferably added as a combustion assisting gas at the time of combustion of alkoxysilane in the flame and any gases which do not leave residues are usable as this combustion assisting gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-188421

⑬ Int. Cl.³
C 01 B 33/16

識別記号 庁内整理番号
6570-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 シリカ球状微粒子およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-7414

⑰ 出 願 平1(1989)1月13日

⑱ 発 明 者 清水 孝 明 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
⑲ 発 明 者 尾 近 敏 博 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
⑳ 発 明 者 沢 田 勝 也 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 山本 充一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

シリカ球状微粒子およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 実質的に塩素を含まず、けい素以外の金属不純物含有量が1.0ppm以下であり、比表面積が10～30m²/gで粒度分布が10～500nmである非晶質シリカ球状微粒子。

2. アルコキシシランを火炎中で燃焼分解してシリカ球状微粒子を得るにあたり、全発熱量から計算される単位当りの受容熱量を1.1～1.7Kcal/gとすることを特徴とする請求項1に記載の非晶質シリカ球状微粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はシリカ球状微粒子、特に実質的に塩素を含まず、けい素以外の金属不純物が1.0ppm以下であり、比表面積が10～30m²/gで粒度分布が10～500nmであることから、IC用エポキシ樹脂封

止剤の充填剤として有用とされるシリカ球状微粒子およびその製造方法に関するものである。

〔従来の技術と解決されるべき課題〕

シリカ微粒子の製造についてはシラン化合物を火炎加水分解させる方法が知られており、これは最も一般的には四塩化けい素(SiCl₄)を加熱蒸発させてこれを酸水蒸気炎中で加水分解してシリカ微粒子を得るという方法で行なわれているが、この方法で得られるシリカには原料としてのSiCl₄に起因してクロル分が抜け切れないという問題点があり、このものはまたその粒径が非常に微細で嵩密度が小さいために例えば半導体のプラスチックパッケージ用エポキシ樹脂の充填剤として用いた場合の充填特性がわるいという不利がある。

そのため、クロル分を含まないシラン化合物、例えばアルコキシシランなどの有機シラン化合物を用いる方法も公知とされており(特開昭61-295205号公報参照)、これには金属または半金属の有機化合物の液滴を燃焼分解すれば高純度の金属または半金属の酸化物微粒子が得られるとさ

Q2, ←

れているが、この方法で得られる微粒子は比表面積が $30\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 以上と大きく、粒径が細かくて充填特性の改良されたものは得られていない。

〔課題を解決すべき手段〕

本発明はこのような不利を解決したシリカ球状微粒子およびその製造方法に関するもので、これは実質的に塩素を含まず、けい素以外の金属不純物含有量が 1.0ppm 以下であり、比表面積が $10\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ で粒度分布が $10\sim 500\text{nm}$ である非晶質シリカ球状微粒子、およびアルコキシシランを火炎中で燃焼分解してシリカ球状微粒子を得るにあたり、全発熱量から計算される単位当りの受容熱量を $1.1\sim 1.7\text{Kcal/g}$ とすることを特徴とする該非晶質シリカ球状微粒子の製造方法に関するものである。

すなわち、本発明者らは実質的に塩素を含まない高純度で適切な比表面積、粒度分布をもつシリカ球状微粒子およびその製造方法について種々検討した結果、事前に蒸留などで精製したアルコキシシランを火炎中で燃焼させてシリカを作れば塩

素、メチルトリブトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、トリメチルブトキシシランなどで例示されるアルコキシシランあるいはこれらのオリゴマー、ポリマーとすればよい。

このアルコキシシランの火炎中での燃焼分解はこのアルコキシシランを蒸留などで精製したのち、加熱蒸発させてこれを窒素ガスなどの不活性ガスに併流させる気流伴送法、アルコキシシランを霧化させて火炎中に供給する方法で酸水素火炎などの火炎中に導入し、この火炎中で燃焼分解させればよいが、この燃焼のときには水素ガス、メタンガスなどのような可燃性ガスを助燃ガスとして添加することがよく、この助燃ガスとしては残渣の残らないものであればいずれも使用することができ、特に制限はない。

また、この燃焼時に添加する酸素の量は燃焼に必要な理論量の 0.7 以下とすると、原料であるアルコキシシラン、助燃ガスの不完全燃焼が起きて製品中にカーボン分が残留するようになるし、 1.5 以上とすると燃焼に不要な酸素を送ることに

素を含まず、けい素以外の金属不純物含有量が 1.0ppm 以下で粒度分布が $10\sim 500\text{nm}$ であるシリカ球状微粒子を得ることができるし、この際全発熱量から計算されるシリカの単位粒子当りの受容熱量を $1.1\sim 1.7\text{Kcal/g}$ の範囲内となるようにすれば、このシリカ粒子の比表面積を $10\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ に制御することができることを見出して本発明を完成させた。

以下にこれをさらに詳述する。

〔作用〕

本発明のシリカ球状微粒子はアルコキシシランの火炎中での燃焼分解により作られるものであるが、ここに使用されるアルコキシシランは蒸留などの操作で容易に高純化することができるものとされ、これは一般式 $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ で示され、ここに R^1 、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのような炭素数 $1\sim 4$ の1価炭化水素基、 n は $0\sim 4$ の整数である、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラ

なり、経済的に不利となるので、これは $0.7\sim 1.5$ の範囲とすればよいが、これは $0.7\sim 1.0$ とすればよく、この場合不足の酸素は回りの雰囲気中から取り込まれるので原料、助燃ガスは完全燃焼する。なお、この場合、必要に応じて系内に窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスを混合、導入することは任意とされる。

この蒸留精製したアルコキシシランを上記した火炎中で燃焼分解させ、発生したシリカをバッグフィルター、サイクロンなど公知の方法で捕集すれば、塩素を含まず、けい素以外の金属不純物含有量が 1.0ppm 以下であり、粒度分布が $10\sim 500\text{nm}$ であるシリカ球状微粒子を容易に得ることができる。

しかし、このようにして得られたシリカ球状微粒子の比表面積は通常 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上となり、プラスチックパッケージ用エポキシ樹脂の充填剤としては充填特性がわるくなるので、このものは比表面積が $10\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ のものとする必要があるが、この比表面積の制御は原料ガスとしてのアルコキシシ

ラン、酸素ガス、助燃ガス、不活性ガスの量比を以下のように制御すればよい。

これらのガス量の制御はアルコキシシランの燃焼により発生する熱量を Q_1 、助燃ガスの燃焼により発生する熱量を Q_2 とすると全発熱量は $Q_0 = Q_1 + Q_2$ として表わされるし、燃焼終了後に系内に残留するシリカ微粒子、 H_2O 、 CO_2 、残留 O_2 、不活性ガスの量をそれぞれ N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 、 N_5 (モル/時)とし、これらの比熱をそれぞれ C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 (Kcal/モル・℃)とすると、全発熱量 Q_0 でこれらの物質が加熱されたときには次式

$$Q_0 = (N_1 C_1 + N_2 C_2 + N_3 C_3 + N_4 C_4 + N_5 C_5) (T - 25) \quad \dots (1)$$

が成立する。そして、このときの単位時間当りのシリカ微粒子生成量を P (g/時)とすると、この単位粒子当りが T でまで加熱されるときに受ける熱量 q (Kcal/g)は次式

$$q = N_1 C_1 (T - 25) / P \quad \dots (2)$$

で示されることになるが、生成するシリカ球状微粒子の比表面積がこの q 値の増加に伴って減少

性をもつものとされる。

【実施例】

つぎに本発明の実施例、比較例をあげるが、例中におけるシリカの比表面積は島津製作所製のマイクロメテリックス2200で測定したBET比表面積値を示したものである。

実施例1～3

蒸留精製したメチルトリメトキシシランを加熱し、ここに酸素ガスをバブリングし、メチルトリメトキシシランを酸素ガスで気流伴流して酸水素火炎バーナーに導入し、この酸水素火炎中で燃焼分解させ、このときのメチルトリメトキシシラン、酸素ガス、水素ガス、酸素ガスの量を後記する第1表に示した量とし、生成したシリカ球状微粒子をバッグフィルタで捕集した。

このときのシリカ球状微粒子の粒子受容熱量は第1表に示したとおりの値であり、ここに生成したシリカ球状微粒子の比表面積は第1表に併記したものであった。また、ここに得られたシリカ球状微粒子の塩素分をイオンクロマトグラフィーで

することが発明者らの実験により見出され、このシリカ球状微粒子の比表面積を $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ とするためにはこの q 値を $1.1 \sim 1.7 \text{ Kcal/g}$ とする必要のあることが確認されたので、ここに使用されるアルコキシシラン、酸素ガス、助燃ガス、不活性ガスの量比はこの q 値が $1.1 \sim 1.7$ の範囲内になるように制御する必要がある、したがってこれはアルコキシシラン 100 g/時 としたとき酸素量を $0.1 \sim 0.3 \text{ Nm}^3/\text{時}$ 、水素ガスを $0.01 \sim 0.3 \text{ Nm}^3/\text{時}$ 、酸素ガスを $0.01 \sim 0.4 \text{ Nm}^3/\text{時}$ とすればよく、これによれば比表面積が $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ球状微粒子を所望の比表面積で得ることができる。

本発明のシリカ球状微粒子は上記したことから塩素を含まず、けい素以外の金属不純物含有量が 1.0 ppm 以下であり、比表面積が $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ で粒度分布が $10 \sim 500 \text{ nm}$ であるものとされるが、このものは例えばIC用のプラスチックパッケージ用エポキシ樹脂の充填剤として添加したときに流動特性、バリ特性のすぐれたものを与えるという有用

測定すると共にここに含有されているけい素以外の金属不純物量を偏光ゼーマンフレイムレス原子吸光により測定し、さらにここに含有されているTiをICP発光分光光度計で、またUを蛍光分光光度計で測定したところ、次表に示したとおりの結果が得られた。

シリカ球状微粒子含有不純物量(ppb)

Cl	Na	Mg	Ca	Al	Cr
<100	70	50	100	50	<20
Cu	Fe	Mn	Ni	Ti	U
<20	170	<10	<300	<40	<0.1

また、ここに得られたシリカ球状微粒子を透過型電子顕微鏡を用いて30万倍に拡大して撮影したところ、第1図に示したとおりの結果が得られ、このものは $20 \sim 250 \text{ nm}$ の粒度分布をもつ球状体であることが確認された。

実施例4

原料ガスとしてのメチルトリメトキシシランをテトラメトキシシランとし、このテトラメトキシシラン、酸素ガス、水素ガス、酸素ガスの量を後

記する第1表に示した量としたほかは実施例1と同様に処理してシリカ球状微粒子を作り、このときの粒子受容熱量、得られたシリカの比表面積を測定したところ、第1表に併記したとおりの結果が得られた。

実施例5

蒸留精製したメチルトリメトキシシランを窒素ガスを用いて霧化し、これを酸素水素炎バーナーに導入し、このときのメチルトリメトキシシラン、酸素ガス、水素ガス、窒素ガスの量を後記する第1表に示した量としたほかは実施例1と同様に処理してシリカ球状微粒子を作り、このときの粒子受容熱量および得られたシリカの比表面積を測定したところ、第1表に併記したとおりの結果が得られた。

比較例

原料ガスとしてのメチルトリメトキシシラン、酸素ガス、水素ガス、窒素ガスの量を後記する第1表に示した量としたほかは実施例1と同様に処理してシリカ球状微粒子を作り、このときの粒

子受容熱量および得られたシリカの比表面積を測定したところ、つぎの第1表に示したとおりの結果が得られた。

表
1

例No.	アルコキシシランの種類	アルコキシシラン添加量(g/時)	酸素ガス添加量(Nm ³ /時)	水素ガス添加量(Nm ³ /時)	窒素ガス添加量(Nm ³ /時)	窒素ガス添加量(Nm ³ /時)	粒子受容熱量(Kcal/g)	BET比表面積(m ² /g)
1	メチルトリメトキシシラン	1.766	2.6	2.0	0.59	1.26	1.26	23.3
2	"	1.855	2.8	2.0	0.59	1.40	1.40	18.4
3	"	1.478	2.6	2.0	0.16	1.49	1.49	15.3
4	テトラメトキシシラン	1.199	3.3	4.5	1.03	1.25	1.25	25.3
5	メチルトリメトキシシラン	2.335	3.9	2.7	1.85	1.26	1.26	24.5
比較例	"	1.214	2.3	2.0	4.8	0.80	0.80	80.8

[発明の効果]

本発明によるシリカ球状微粒子の製造はアルコキシシランを火炎中で燃焼分解させる際に全発熱量から計算される単位当りの受容熱量を1.1～1.7Kcal/gとして得られるシリカの比表面積を10～30m²/gに制御するものであり、これによれば塩素を含まず、けい素以外の金属不純物含有量が1.0ppm以下であり、比表面積が10～30m²/gで粒度分布が10～500nmであるシリカ球状微粒子が得られるので、プラスチックパッケージ用エポキシ樹脂の充填剤などとして有用とされる充填特性のすぐれたシリカを容易に、かつ安価に得ることができるといふ有利性が与えられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られたシリカ球状微粒子の結晶構造を示した電子顕微鏡写真である。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山本 亮一

" " 荒井 雄司



第 1 図

